

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-250707

(P 2 0 0 1 - 2 5 0 7 0 7 A)

(43) 公開日 平成13年 9月14日 (2001. 9. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01F 1/08		H01F 1/08	B 4K022
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303 D 4K024
// C23C 18/31		C23C 18/31	5E040
C25D 5/12		C25D 5/12	
7/00		7/00	K
		審査請求 未請求 請求項の数 6	O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-62946 (P 2000-62946)

(22) 出願日 平成12年 3月 8日 (2000. 3. 8)

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都西東京市田無町六丁目 1 番12号

(71) 出願人 591021279

上尾精密株式会社

岩手県北上市北工業団地 2 番25号

(72) 発明者 吉野 信幸

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 橋本 英豪

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 永久磁石材料

(57) 【要約】

【課題】 R - F e - B系組成 (Rは希土類元素) からなる希土類永久磁石に関し、メッキ被膜の密着性、耐食性を向上させることにより、高度の磁気特性を有し、優れた耐食性を有する永久磁石材料を提供することにある。

【解決手段】 R - F e - B系組成からなる焼結磁石材料の表面にZ nメッキ層あるいはZ n合金メッキ層を形成後、N iメッキ層あるいはN i合金メッキ層を被覆することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-F e-B系組成(Rは希土類元素)からなる磁石材料の表面に被覆層を有する永久磁石材料であって、その被覆層がZ nメッキ層あるいはZ n合金メッキ層と、N iメッキ層あるいはN i合金メッキ層とを有することを特徴とする永久磁石材料。

【請求項2】 Z nメッキ層あるいはZ n合金メッキ層が、磁石材料の表面に有することを特徴とする請求項1に記載の永久磁石材料。

【請求項3】 Z nメッキ層あるいはZ n合金メッキ層が、N iメッキ層あるいはN i合金メッキ層の下層に有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の永久磁石材料。

【請求項4】 N iメッキ層あるいはN i合金メッキ層が永久磁石材料の最表層にあることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の永久磁石材料。

【請求項5】 Z nメッキ層あるいはZ n合金メッキ層の膜厚が0.1 μ m以上であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の永久磁石材料。

【請求項6】 N iメッキ層あるいはN i合金メッキ層の膜厚が2 μ m以上であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の永久磁石材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、R-F e-B系組成(Rは希土類元素)の希土類焼結永久磁石に関し、特に、高度の磁気特性を有し、優れた耐食性を有する永久磁石材料に関する。

【0002】

【従来の技術】R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石、その中でもN d-F e-B組成からなる希土類焼結永久磁石は、非常に優れた磁気特性を持ち、特に、その最大エネルギー積はS m C o系磁石を凌ぎ、最近では50 M G O eを越える高性能磁石が量産化されており、現在の情報エレクトロニクス社会に必要不可欠な機能性材料として活躍している。

【0003】近年、磁石を応用したコンピュータ関連機器やC Dプレーヤー、ミニディスクシステム、携帯電話をはじめとする電子機器の軽薄短小化、高密度化、高容量化、高性能化、省電力・省エネルギー化に伴い、R-F e-B組成からなる希土類永久磁石、特に、N d-F e-B組成の焼結磁石の小型化、薄型化が要求されている。

【0004】R-F e-B系焼結磁石を小型化あるいは薄型の実用形状に加工し、磁気回路に実装するためには、成形焼結したブロック状の焼結磁石を切断、研削あるいは研磨加工などの機械加工をする必要があり、この加工にはワイヤーソー等の切断機や表面研削機、センタレス研磨機、ラッピングマシン等が使用される。

【0005】しかしながら、上記のような加工を行う

と、R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石は僅かな水分(水蒸気)や酸、アルカリの存在によって永久磁石表面に酸化物や水和物が形成され、腐食が開始する。その後、電気化学的な腐食は、時間の経過と共に磁石内部まで進行し、磁石層が侵食されて錆が発生し、さらに進行すると最終的には構成粒子の欠落が発生する。その結果、磁気特性は著しく劣化してしまう。この現象は劣化速度には差があるものの加工の有無を問わずに発生するものである。一般に永久磁石材料の使用環境は湿気の影響を避け難いため、R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石表面には耐食性を付与する目的で、適切な表面処理を施さなければならない。

【0006】上記の表面処理方法としては、既に、電気あるいは無電解メッキ法によってN iメッキ層、あるいはN i-P合金メッキ層を希土類焼結永久磁石の最表面に被覆する方法やアルミニウム蒸着膜を被覆後、その表面にクロム複合酸化物の薄膜層を形成する方法(アルミクロメート処理)や電着塗装、エポキシあるいはフッ素樹脂のスプレー塗装が実用化されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法はいずれもいくつかの欠点を有している。アルミクロメート処理では、蒸着装置をはじめ、その後のクロム複合酸化物の薄膜層を形成する工程でも環境問題の観点から廃液の処理設備などの高価な設備や大量の電力や水が必要であり、最終的にはコストアップに繋がる。また、微小な穴内部や溝部へのコーティングが困難であるなどの欠点がある。更に、クロム複合酸化物の薄膜層を形成する工程では人体の健康を害する恐れが生ずる。

【0008】電着塗装では、磁石の形状によっては電界分布が不均一となり塗装膜厚が場所により異なる現象が生ずる。特に鋭角な角部を有する箇所では電界が集中し、設定膜厚よりも著しく塗装膜厚が厚くなり、磁石全体の寸法精度が要求される場合には問題となる。場合によっては後加工が必要となるケースも発生する。さらには得られた塗装被膜にはピンホールが数多く存在し、時間経過に伴い、水分が磁石表面に到達し、腐食の原因となる問題点がある。また、エポキシあるいはフッ素樹脂のスプレー塗装では、膜厚の制御が困難であること、また、膜厚が薄いとピンホールの発生確率が大きくなり、腐食が発生するなどの問題がある。

【0009】一方、電気あるいは無電解メッキ法によるN iあるいはN i合金メッキは、安価で、優れた耐食性付与方法として既に多方面に応用されており、この方法は形状に関わらず、ほぼ均一な膜厚で全面被覆が可能であること、膜厚の制御が容易でピンホールの少ない膜形成が可能であること、更には大規模で高価な設備を必要としないことなど、上述の表面処理方法と比較し、優位な点を数多く有しており、R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石材料の耐食性付与方法として高い評価を受

け、広く使用されている。

【0010】しかしながら、電気あるいは無電解メッキ法によるNiあるいはNi合金メッキ層では、実用上、十分な耐食性を得られない。すなわち、NiあるいはNi合金メッキ層を直接、R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石表面に形成すると密着性が不十分であるため、時間の経過と共にメッキ層の割れや剥離が生じる可能性がある。特に高温高湿環境下では顕著である。また、NiあるいはNi合金メッキ層を十分な耐食性を得るために膜厚を厚くして、被覆した場合、メッキ層が有する膜の内部応力によって、磁石自体が破壊される場合もある。

【0011】上記課題の解決のため、例えば、特開平1-42805号公報や特開平5-109519号公報のように、下地層としてCu層やSn層を形成し、この上にNiあるいはNi合金メッキ層を被覆することにより、メッキ被膜の密着性の改善を図り、耐食性を付与する例が開示されているが、これらの下地層はそれ自体が耐食性に劣る。したがって、Cu層やSn層である下地層の上にNiあるいはNi合金メッキ層を積層した場合、NiあるいはNi合金メッキ層は通常、ゴミ（パーティクル）の付着等による、ピンホールの発生が避けられず、僅かではあるがピンホールが存在するため、そこから水蒸気や水が徐々に侵入し、時間の経過と共に下地層が腐食する。その結果、Cu層やSn層からなる下地層に、ピンホールやクラック等が発生し、磁石材料表面にまで水分が到達し、最終的には磁石材料が腐食してしまう現象が生ずる。また、Cu層やSn層は主に電気メッキ法で形成するが、この場合、一般には両者とも電流効率が悪いために、析出速度が遅く、生産性および経済性に劣る問題があった。

【0012】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、R-F e-B系組成の希土類焼結永久磁石に関し、メッキ被膜の密着性、耐食性を向上させることにより、高度の磁気特性を有し、優れた耐食性を有する永久磁石材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明による永久磁石材料は、下記記載の構成からなっている。すなわち、本発明の永久磁石材料は、R-F e-B系組成（Rは希土類元素）からなる磁石材料の表面に被覆層を有する永久磁石材料であって、その被覆層がZnメッキ層あるいはZn合金メッキ層と、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層を有することを特徴とする。

【0014】また、本発明の永久磁石材料は、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層が、永久磁石材料の表面に有することを特徴とする。

【0015】また、本発明の永久磁石材料は、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層が、Niメッキ層あるいは

はNi合金メッキ層の下層に有することを特徴とする。

【0016】また、好ましくは、本発明の永久磁石材料は、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層の膜厚が0.1μm以上であることを特徴とする。

【0017】また、好ましくは、本発明の永久磁石材料は、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の膜厚が2μm以上であることを特徴とする。

【0018】（作用）本発明の永久磁石材料に関し、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の密着性、耐食性を十分に満足させ、生産性および経済性に優れたメッキ被膜構造について、本発明者が種々検討した結果、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層を永久磁石材料の表面に形成し、その上にNiメッキ層あるいはNi合金メッキ層を積層することが最適であることを見出した。

【0019】この効果発現の原因は、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層が、R-F e-B系組成の磁石材料やNiメッキ層あるいはNi合金メッキ層との密着性に優れているということに加え、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層は一般に腐食しやすい金属ではあるが、R-F e-B系組成の磁石材料の表面に形成すると、たとえNiメッキ層あるいはNi合金メッキ層のピンホールを通過して、水分がZnメッキ層あるいはZn合金メッキ層に到達しても、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層は、Cu層やSn層と異なり、R-F e-B系組成の磁石材料との間で陽極的に作用し、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層のみが腐食し、その下のR-F e-B系組成の磁石材料には何ら影響を及ぼさないという自己腐食現象によって磁石材料の腐食をくい止める作用を有することに起因している。

【0020】この効果はZnメッキ層あるいはZn合金メッキ層に多少のピンホールやクラックが存在しても、何ら差し支えないことが、本発明者によって確認されている。また、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層は通常、電気メッキ法により形成されるが、CuやSnの電気メッキ法と比較し、メッキ析出速度が早く、電流効率に優れていることは既知の事実である。

【0021】したがって、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層と耐食性に優れたNiメッキ層あるいはNi合金メッキ層を組み合わせ、積層することにより、その相乗効果によって、密着性の良いメッキ層が被覆された、より優れた耐食性を有する、生産性および経済性にも優れたR-F e-B系組成の永久磁石材料の提供が可能となる。また、最表層にNiメッキ層あるいはNi合金メッキ層を形成すれば、装飾的外観にも見栄えのする磁石となる効果もある。

【0022】ここで、Zn合金メッキ層とは、ZnのほかにCuやSnなどの他の金属との合金メッキ層であるが、Zn以外の金属としてCuやSnに限定するものではない。また、Zn合金メッキ層中のZnの含有量も特に限定するものではないが、原子%で10%以上である

ことが望ましい。また、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層の効果発現のためにはメッキ膜厚が0.1μm以上が好ましいことが本発明者によって確認されている。

【0023】また、Ni合金メッキ層とはNi-P、Ni-B、Ni-P-WあるいはNi-B-Wなどの組成を有するメッキ層であるが、特にこれらに限定するものではない。また、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層のメッキ膜厚は充分な耐食性を付与するためには2μm以上が好ましいことが本発明者によって確認されている。

【0024】また、NiメッキあるいはNi合金メッキ層の形成方法は電気メッキ法、無電解メッキ法のどちらでも可能であるが、メッキ被膜の被覆性を考慮し、微小な穴内部やエッジ部へ均一に被覆するためには無電解メッキ法が好ましい。

【0025】Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層と、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の形成のために行う洗浄方法や前処理方法およびメッキ浴の組成、温度、メッキ条件は特に限定するものではないが、洗浄や前処理に使用する各種の溶液やメッキ浴のpHは6以上であることが好ましい。これはpH6未満の強酸性であると電気化学的に焼結磁石材料の腐食が進行し、磁石層が侵食されて、磁気特性が劣化するためである。また、メッキ後、各メッキ層の密着性、硬度をさらに上げるために熱処理を行っても良い。この時の温度は200～800℃が適当であり、好ましくは300℃～400℃が最適である。また、この時の雰囲気は特に限定するものではないが、窒素や不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0026】また、本発明はZnメッキ層あるいはZn合金メッキ層と、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の2層積層構造に限定するものではなく、Znメッキ層あるいはZn合金メッキ層と、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の中間に他の金属層を1層以上積層しても良く、また、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層の上にさらに金属層や樹脂層を被覆しても良い。また、本発明は焼結磁石材料に限るものではなく、R-Fe-B系組成の磁石粉を樹脂で結合したボンド磁石にも適用可能である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例により詳細に説明する。

(実施例1) 以下、本発明の実施例における永久磁石材料について説明する。本実施例ではR-Fe-B系組成(Rは希土類元素)からなる焼結磁石材料としてNd-Fe-B組成からなる焼結磁石材料を採用した。本発明で用いるNd-Fe-B組成からなる焼結磁石材料の製造方法はまず、高周波溶解により所定組成のNd-Fe-B合金を溶解しインゴットを作製する。このインゴットを粗粉砕機と微粉砕機との組み合わせにより、平均粒

径3μmまで粉砕し、微粉末を得る。この微粉末を磁場中でプレスして、c軸方向が揃った成形体を作製する。この成形体をアルゴン雰囲気中、1100℃付近の温度で焼結し、その後、アルゴン雰囲気中で約600℃で熱処理することにより長さ40mm、幅30mm、厚み20mmの高磁気エネルギー積((BH)max)を有するブロック状の焼結磁石材料を得た。

【0028】その後、上記のブロック状の焼結体をワイヤーソーを用いて切断し、その後、表面研削機やラッピングマシン等により研削し、各辺が長さ10mm、幅10mm、厚さ5mm寸法の直方体を作製し、試験用サンプルとした。

【0029】その後、この試験用サンプルをアセトン中で超音波洗浄した後、水酸化ナトリウム20g/L、オルソケイ酸ナトリウム70g/L、炭酸ナトリウム20g/Lを含むアルカリ水溶液中で脱脂後、純水で水洗し、熱風で乾燥した。この時、使用する有機溶媒はアセトンに限るものでなく、その他の有機溶媒、たとえばイソプロピルアルコールやトルエンなどでも良い。同様にアルカリ水溶液も上記成分に限るものではない。

【0030】その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、以下の組成及び条件からなるZnメッキ液に浸漬し、メッキ層を形成した。

【0031】

Zn(CN) ₂ :	70g/L
NaCN:	40g/L
NaOH:	100g/L
pH:	12.2
液温度:	30℃
電流密度:	2A/dm ²
浸漬時間:	3分

【0032】以上の操作により、Znメッキ層2μmを試験用サンプル全面に被覆した。

【0033】その後、純水にて水洗後、以下の組成及び条件からなる無電解Ni-Pメッキ液に浸漬し、Znメッキ層上にNi-P合金メッキ層を8μm被覆した。

【0034】

NaH ₂ PO ₄ ・H ₂ O:	25g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄ :	10g/L
C ₂ H ₄ (OH)(COONa) ₂ ・2H ₂ O:	40g/L
NiSO ₄ ・6H ₂ O:	20g/L
pH:	7.5
液温度:	90℃
浸漬時間:	30分

【0035】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後300℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA(電子プローブマイクロアナリシス)による分析により均一な組成のZnメッキ層とNi-P合金メッキ層からなる2層構造であることが確認さ

れた。

【0036】（実施例2）実施例1と同様に試験用サンプルを作製後、メッキ前処理を行い、その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、以下の組成及び条件からなるZn-Cuメッキ液に浸漬し、Zn-Cu組成の合金メッキ層を形成した。

【0037】

CuCN: 20g/L
Zn(CN)₂: 20g/L
NaCN: 50g/L
NaCO₃: 30g/L
アンモニア水: 2cc/L
pH: 10.5
液温度: 30℃
電流密度: 0.5A/dm²
浸漬時間: 4分

【0038】以上の操作により、Zn-Cu合金メッキ層2μmを試験用サンプル全面に被覆した。

【0039】その後、純水にて水洗後、実施例1と同様の液組成及び条件からなる無電解Ni-Pメッキ液に浸漬し、Zn-Cu合金メッキ層上にNi-P合金メッキ層を8μm被覆した。

【0040】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後300℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）による分析により均一な組成のZn-Cu合金メッキ層とNi-P合金メッキ層からなる2層構造であることが確認された。この時、Zn-Cu合金メッキ層中のZn含有量は約50原子%であった。

【0041】（実施例3）実施例1と同様に試験用サンプルを作製後、メッキ前処理を行い、その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、以下の組成及び条件からなるZn-Snメッキ液に浸漬し、Zn-Sn組成の合金メッキ層を形成した。

【0042】

Na₂SnO₃・3H₂O: 20g/L
Zn(CN)₂: 20g/L
NaCN: 50g/L
NaOH: 30g/L
pH: 10.5
液温度: 50℃
電流密度: 1.5A/dm²
浸漬時間: 5分

【0043】以上の操作により、Zn-Sn合金メッキ層2μmを試験用サンプル全面に被覆した。

【0044】その後、純水にて水洗後、実施例1と同様の液組成及び条件からなる無電解Ni-Pメッキ液に浸漬し、Zn-Cu合金メッキ層上にNi-P合金メッキ層を8μm被覆した。

【0045】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後30

0℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）による分析により均一な組成のZn-Sn合金メッキ層とNi-P合金メッキ層からなる2層構造であることが確認された。この時、Zn-Sn合金メッキ層中のZn含有量は約40原子%であった。

【0046】（実施例4）実施例1と同様に試験用サンプルを作製後、メッキ前処理を行い、その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、実施例1と同様の組成及び条件からなるZnメッキ液に浸漬し、Znメッキ層を形成した。

【0047】以上の操作により、Znメッキ層2μmを試験用サンプル全面に被覆した。

【0048】その後、純水にて水洗後、以下の組成及び条件からなる無電解Ni-Bメッキ液に浸漬し、Znメッキ層上にNi-B合金メッキ層を8μm被覆した。

【0049】

(CH₃)₂NH₂BH₃: 10g/L
C₂H₄(OH)(COONa)・2H₂O: 30g/L
CH₂(COOH)₂: 10g/L
NiSO₄・6H₂O: 10g/L
NiCl₂・6H₂O: 20g/L
その他添加剤: 2g/L
pH: 7.0
液温: 70℃

【0050】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後300℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）による分析により均一な組成のZnメッキ層とNi-B合金メッキ層からなる2層構造であることが確認された。

【0051】（比較例）なお、本実施例に対する比較例1として、実施例1と同様にブロック状の焼結体を切断、研削して試験用サンプルとした後、全く表面処理を行わない永久磁石材料と、比較例2として、実施例1と同様に試験用サンプルを作製後、メッキ前処理を行い、その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、以下の組成及び条件からなるシアン化銅メッキ液に浸漬し、Cuメッキ層を2μm形成後、純水にて水洗して、実施例1と同様の液組成及び条件からなる無電解Ni-Pメッキ液に浸漬し、Cuメッキ層上にNi-P合金メッキ層を8μm被覆した。

【0052】

CuCN: 20g/L
NaCN: 30g/L
Na₂CO₃: 50g/L
NaOH: 30g/L
pH: 11.5
液温度: 40℃

10

20

30

40

50

電流密度： 0.5 A/dm²
 浸漬時間： 5分

【0053】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後300℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）による分析により均一な組成のCuメッキ層とNi-P合金メッキ層からなる2層構造であることが確認された。また、比較例3として、実施例1と同様に試験用サンプルを作製後、メッキ前処理を行い、その後、試験用サンプルを適当な導電性を有するメッキ治具に設置後、以下の組成及び条件からなるアルカリ性Snメッキ液に浸漬し、試験用サンプルの表面にSnメッキ層を2μm形成後、純水にて水洗して、実施例1と同様の液組成及び条件からなる無電解Ni-Pメッキ液に浸漬し、Snメッキ層上にNi-P合金メッキ層を8μm被覆した。

【0054】
 Na₂SnO₃・3H₂O： 50 g/L
 NaOH： 10 g/L

pH： 10.5
 液温度： 60℃
 電流密度： 1.5 A/dm²
 浸漬時間： 5分

【0055】メッキ終了後、水洗、乾燥し、その後300℃、窒素雰囲気中で1時間熱処理を行った。得られたメッキ被膜はEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）による分析により均一な組成のSnメッキ層とNi-P合金メッキ層からなる2層構造であることが確認された。

【0056】そして、評価方法として、実施例1～4および比較例1～3の各試験用サンプルについて振動試料型磁力計（VSM）による磁気特性評価を行い、その後、各サンプルを温度60℃、相対湿度95%、4日間の雰囲気曝す耐食試験を行い、試験後、再び、磁気特性評価および金属顕微鏡による磁石表面の観察を行った。その結果を以下の表に示す。

【0057】

【表1】

		磁気特性			耐食試験後の表面状態
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実施例1 Zn/NiP	耐食試験前	13.8	10.2	36.5	変化無し
	耐食試験後	13.7	10.2	36.4	
実施例2 ZnCu/NiP	耐食試験前	13.4	9.8	34.7	変化無し
	耐食試験後	13.2	9.7	34.1	
実施例3 ZnSn/NiP	耐食試験前	13.5	10.0	35.5	変化無し
	耐食試験後	13.1	9.8	34.8	
実施例4 Zn/NiB	耐食試験前	13.2	10.1	36.0	変化無し
	耐食試験後	13.2	10.0	35.7	
比較例1 メッキなし	耐食試験前	13.2	10.8	35.9	全面に赤錆発生
	耐食試験後	7.6	5.4	8.9	
比較例2 Cu/NiP	耐食試験前	13.8	10.3	37.6	一部、変色
	耐食試験後	10.3	7.6	18.4	
比較例3 Sn/NiP	耐食試験前	13.4	10.8	36.5	点状の錆発生
	耐食試験後	9.2	6.8	12.4	

【0058】表1から、本実施例1～4で得られた永久磁石材料はいずれも、本比較例1～3で得られた永久磁石材料と比較すると明らかなように、耐食試験後に磁気特性の劣化も起こらず、変色や錆の発生も観察されず、優れた磁気特性および耐食性を維持することが可能であることが確認された。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による永久

磁石材料では、R-Fe-B系組成からなる磁石材料の表面にZnメッキ層あるいはZn合金メッキ層を形成後、Niメッキ層あるいはNi合金メッキ層を被覆することにより、メッキ被膜の密着性が向上し、優れた耐食性および高度の磁気特性を有し、更には経済性、生産性も向上した永久磁石材料の提供が可能となり、このことは、各種電子製品に適用可能な磁気特性に優れた信頼性の高い永久磁石材料の提供を可能とするものである。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 信二

岩手県北上市北工業団地 2 番25号 上尾精
密株式会社内

(72)発明者 高橋 武志

岩手県北上市北工業団地 2 番25号 上尾精
密株式会社内

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA44 BA04 BA14 BA16
BA24 BA32 CA28 DA01 DB02
EA01
4K024 AA03 AA05 AA14 AA17 AB02
BA01 BB14 CA03 CA04 CA06
DB01 GA04
5E040 AA04 BC01 BC08 BD01 CA01
NN05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-250707

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl. H01F 1/08

C22C 38/00

// C23C 18/31

C25D 5/12

C25D 7/00

(21)Application number : 2000-062946 (71)Applicant : CITIZEN WATCH CO LTD
AGEO SEIMITSU KK

(22)Date of filing : 08.03.2000 (72)Inventor : YOSHINO NOBUYUKI
HASHIMOTO HIDETAKE
IKEDA SHINJI
TAKAHASHI TAKESHI

(54) PERMANENT MAGNET MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a permanent magnet material of R-Fe-B composition (R denotes a rare earth element) which is enhanced in magnetic characteristics and corrosion resistance by a method wherein a plated film is improved in adhesion and corrosion resistance.

SOLUTION: A Zn plating layer or a Zn alloy plating layer is formed on the surface of a sintered magnet material, and then an Ni plating layer or an Ni alloy plating layer is deposited thereon.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] The permanent magnet ingredient which is a permanent magnet ingredient which has an enveloping layer on the front face of the magnet ingredient which consists of a R-Fe-B system presentation (R is rare earth elements), and is characterized by the enveloping layer having Zn deposit or Zn alloy deposit, and nickel deposit or nickel alloy deposit.

[Claim 2] The permanent magnet ingredient according to claim 1 with which Zn deposit or Zn alloy deposit is characterized by having on the front face of a magnet ingredient.

[Claim 3] The permanent magnet ingredient according to claim 1 or 2 with which Zn deposit or Zn alloy deposit is characterized by having in the lower layer of nickel deposit or nickel alloy deposit.

[Claim 4] A permanent magnet ingredient given in any 1 term of claim 1 to claim 3 characterized by showing nickel deposit or nickel alloy deposit in the maximum surface of a permanent magnet ingredient.

[Claim 5] A permanent magnet ingredient given in any 1 term of claim 1 to claim 4 characterized by the thickness of Zn deposit or Zn alloy deposit being 0.1 micrometers or more.

[Claim 6] A permanent magnet ingredient given in any 1 term of claim 1 to claim 5 characterized by the thickness of nickel deposit or nickel alloy deposit being 2 micrometers or more.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the rare earth sintering permanent magnet of a R-Fe-B system presentation (R is rare earth elements), especially, this invention has advanced magnetic properties and relates to the permanent magnet ingredient which has the outstanding corrosion resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The rare earth sintering permanent magnet of a R-Fe-B system presentation and the rare earth sintering permanent magnet which consists of a Nd-Fe-B presentation also in it have dramatically excellent magnetic properties, especially the maximum energy product endures a SmCo system magnet, and the aperiodic compass exceeding 50MGOe(s) is fertilized and it is playing an active part in recently as high-performance material indispensable to current information electronics society.

[0003] In recent years, the miniaturization of the rare earth permanent magnet which consists of a R-Fe-B presentation, especially the sintered magnet of a Nd-Fe-B presentation, and thin shape-ization are demanded with small-and-light-izing of electronic equipment including the computer related equipment adapting a magnet, a CD player, a mini disc system, and a cellular phone, densification, high-capacity-izing, high-performance-izing, and power saving and energy saving.

[0004] In order to process a R-Fe-B system sintered magnet into a miniaturization or a thin practical use configuration and to mount in a magnetic circuit, it is necessary to machine cutting, grinding, or polish processing, and cutting machines, such as a wire saw, a surface grinding machine, a center loess grinder, a wrapping machine, etc. are used for this processing in the sintered magnet of the letter of a block which carried out shaping sintering.

[0005] However, if the above processings are performed, an oxide and a hydrate will be formed in a permanent magnet front face of existence of few moisture (steam) and acids, and alkali, and corrosion will start the rare earth sintering permanent magnet of a R-Fe-B system presentation by it. Then, it goes on to the interior of a magnet with the passage of time, a magnet layer is eaten away, rust is generated, and if electrochemical corrosion advances further, lack of a constituent particle will generate it eventually. Consequently, magnetic properties will deteriorate remarkably. This phenomenon is generated without asking the existence of processing, although there is a difference in a degradation rate. Generally, since the operating environment of a permanent magnet ingredient cannot avoid existence of moisture easily, it is the object which gives corrosion resistance to the rare earth sintering permanent magnet front face of a R-Fe-B system presentation, and must perform suitable surface treatment.

[0006] Spray painting of the approach (aluminum claw mate processing) of forming the thin film layer of a chromium multiple oxide in the front face, electrodeposition coating and epoxy, or a fluororesin is put in practical use after already covering the approach and vacuum-plating-of-aluminium film which cover nickel deposit or a nickel-P alloy deposit with the electrical and electric equipment or an electroless deposition method on

the maximum front face of a rare earth sintering permanent magnet as the above-mentioned surface treatment approach.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, each of these approaches has some faults. In aluminum chromate treatment, vacuum evaporation equipment is begun, and the power and water of an expensive facility of a processing facility of waste fluid etc. or a large quantity are required also of the process which forms the thin film layer of a subsequent chromium multiple oxide from a viewpoint of an environmental problem, and it leads to a cost rise eventually. moreover, coating to the minute interior of a hole and a minute slot is difficult -- etc. -- there is a fault. Furthermore, a possibility of injuring the health of the body arises at the process which forms the thin film layer of a chromium multiple oxide.

[0008] In electropainting, the phenomenon in which electric-field distribution becomes uneven depending on a magnetic configuration, and paint thickness changes with locations arises. Especially in the part which has an acute angle corner, electric field concentrate and paint thickness becomes thick more remarkably than setting-out thickness, and when the dimensional accuracy of the whole magnet is required, it becomes a problem. The case where post processing is needed depending on the case is also generated. Many pinholes exist in the paint coat furthermore obtained, with time amount progress, moisture arrives at a magnet front face and there is a trouble leading to corrosion. Moreover, in the spray painting of epoxy or a fluororesin, if control of thickness being difficult and thickness are thin, the probability of occurrence of a pinhole will become large, and there is a problem of corrosion occurring.

[0009] On the other hand, nickel or nickel alloy plating by the electrical and electric equipment or the electroless deposition method It is cheap, and is already applied in many fields as the outstanding corrosion-resistant grant approach, and this approach is not concerned with a configuration, but a complete coat is possible at almost uniform thickness, A still larger-scale and expensive facility is not needed [that control of thickness is easy and little film formation of a pinhole is possible,], As compared with the above-mentioned surface treatment approach, it has many dominance points, assessment high as the corrosion-resistant grant approach of the rare earth sintering permanent magnet ingredient a R-Fe-B system presentation is received, and it is used widely.

[0010] However, in nickel or nickel alloy deposit by the electrical and electric equipment or the electroless deposition method, sufficient corrosion resistance cannot be acquired practically. That is, if nickel or nickel alloy deposit is directly formed in the rare earth

sintering permanent magnet front face of a R-Fe-B system presentation, since adhesion is inadequate, the crack of a deposit and exfoliation may arise with the passage of time. Under a high-humidity/temperature environment, it is especially remarkable. Moreover, the magnet itself may be destroyed by the internal stress of the film which a deposit has, when thickness is thickened and is covered, in order to acquire sufficient corrosion resistance for nickel or nickel alloy deposit.

[0011] Although the example which aims at an improvement of the adhesion of a plating coat and gives corrosion resistance by forming Cu layer and Sn layer as a substrate layer, and covering nickel or nickel alloy deposit on this like JP,5-109519,A for solution of the above-mentioned technical problem (for example, JP,1-42805,A) is indicated, the substrate layer of these is inferior to corrosion resistance in itself. Therefore, when the laminating of nickel or the nickel alloy deposit is carried out on the substrate layer which are Cu layer and an Sn layer, generating of a pinhole by adhesion of dust (particle) etc. is not avoided, but although it is small, since a pinhole exists, a steam and water invade gradually from there and a substrate layer usually corrodes nickel or nickel alloy deposit with the passage of time. Consequently, a pinhole, a crack, etc. occur in the substrate layer which consists of a Cu layer or an Sn layer, moisture arrives even at a magnet material-list side, and the phenomenon which a magnet ingredient corrodes eventually arises. Moreover, although Cu layer and Sn layer were mainly formed with electric plating, in this case, since current efficiency was bad, the deposit rate was slow, and, generally both had a problem inferior to productivity and profitability.

[0012] This invention was made in view of this trouble, and the object is in offering the permanent magnet ingredient which has advanced magnetic properties and has the outstanding corrosion resistance by raising the adhesion of a plating coat, and corrosion resistance about the rare earth sintering permanent magnet of a R-Fe-B system presentation.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the permanent magnet ingredient by this invention consists of a configuration of the following publication. That is, the permanent magnet ingredient of this invention is a permanent magnet ingredient which has an enveloping layer on the front face of the magnet ingredient which consists of a R-Fe-B system presentation (R is rare earth elements), and is characterized by the enveloping layer having Zn deposit or Zn alloy deposit, and nickel deposit or nickel alloy deposit.

[0014] Moreover, it is characterized by Zn deposit or Zn alloy deposit having the

permanent magnet ingredient of this invention on the front face of a permanent magnet ingredient.

[0015] Moreover, it is characterized by Zn deposit or Zn alloy deposit having the permanent magnet ingredient of this invention in the lower layer of nickel deposit or nickel alloy deposit.

[0016] Moreover, the permanent magnet ingredient of this invention is preferably characterized by the thickness of Zn deposit or Zn alloy deposit being 0.1 micrometers or more.

[0017] Moreover, the permanent magnet ingredient of this invention is preferably characterized by the thickness of nickel deposit or nickel alloy deposit being 2 micrometers or more.

[0018] (Operation) The adhesion of nickel deposit or nickel alloy deposit and corrosion resistance were fully satisfied about the permanent magnet ingredient of this invention, as a result of this invention person examine many things about the plating coat structure of excel in productivity and profitability, Zn deposit or Zn alloy deposit was formed in the front face of a permanent magnet ingredient, and it found out that it was optimal to carry out the laminating of nickel deposit or the nickel alloy deposit on it.

[0019] Although it is the metal which is generally easy to corrode Zn deposit or Zn alloy deposit [the cause of this effectiveness manifestation excelling / deposit / Zn deposit or / Zn alloy / in adhesion with the magnet ingredient of a R-Fe-B system presentation, nickel deposit, or nickel alloy deposit] If it forms in the front face of the magnet ingredient of a R-Fe-B system presentation, even if it will pass through the pinhole of nickel deposit or nickel alloy deposit even if and moisture will reach Zn deposit or Zn alloy deposit Zn deposit or Zn alloy deposit differs from Cu layer or Sn layer. Act in anode plate between the magnet ingredients of a R-Fe-B system presentation, and only Zn deposit or Zn alloy deposit corrodes. The corrosion of a magnet ingredient is originated in having pile stop ***** according to the self-corrosion phenomenon in which the magnet ingredient of the R-Fe-B system presentation under it is not affected at all.

[0020] It is checked by this invention person that this effectiveness does not interfere at all even if some pinholes and cracks exist in Zn deposit or Zn alloy deposit. Moreover, although Zn deposit or Zn alloy deposit is formed by electric plating, it is usually the data of known [be / early / the plating deposit rate / excellent in current efficiency] as compared with electric plating of Cu or Sn.

[0021] Therefore, offer of the permanent magnet ingredient of the R-Fe-B system presentation excellent also in the productivity and profitability which the good deposit

of adhesion was covered with the synergistic effect and which it has the more excellent corrosion resistance is attained by combining and carrying out the laminating of Zn deposit or Zn alloy deposit, nickel deposit excellent in corrosion resistance, or the nickel alloy deposit. Moreover, if nickel deposit or nickel alloy deposit is formed in the maximum surface, there is effectiveness it is ineffective to the magnet which appearance also makes a decorative appearance.

[0022] Here, besides Zn, although Zn alloy deposit is an alloy deposit with other metals, such as Cu and Sn, it is limited to neither Cu nor Sn as metals other than Zn. Moreover, although especially the content of Zn in Zn alloy deposit is not limited, either, it is desirable that it is 10% or more in atomic %. Moreover, for the effectiveness manifestation of Zn deposit or Zn alloy deposit, it is checked by this invention person that 0.1 micrometers or more have desirable plating thickness.

[0023] Moreover, although nickel alloy deposit is a deposit which has the presentation of nickel-P, nickel-B, nickel-P-W, or nickel-B-W, it does not limit to especially these. Moreover, in order for the plating thickness of nickel deposit or nickel alloy deposit to give sufficient corrosion resistance, it is checked by this invention person that 2 micrometers or more are desirable.

[0024] Moreover, the formation approach of nickel plating or nickel alloy deposit has a desirable electroless deposition method, in order for possible **** to cover with both electric plating and an electroless deposition method to homogeneity to the minute interior of a hole, or the edge section in consideration of the coat nature of a plating coat.

[0025] Although the presentation of the washing approach, the pretreatment approach, and plating bath of formation of Zn deposit or Zn alloy deposit, and nickel deposit or nickel alloy deposit which are performed for accumulating, temperature, and especially plating conditions are not limited, as for various kinds of solutions used for washing or pretreatment, or pH of a plating bath, it is desirable that it is six or more. This is for the corrosion of a sintered magnet ingredient to advance electrochemically, to eat a magnet layer away, and for magnetic properties to deteriorate with it being with a pH of less than six strong acid nature. Moreover, after plating, you may heat-treat in order to raise the adhesion of each deposit, and a degree of hardness further. 200-800 degrees C is suitable for the temperature at this time, and it is preferably the optimal. [of 300 degrees C - 400 degrees C] Moreover, although especially the ambient atmosphere at this time is not limited, nitrogen and an inert gas ambient atmosphere are desirable.

[0026] Moreover, this invention may not be limited to the two-layer laminated structure of Zn deposit or Zn alloy deposit, and nickel deposit or nickel alloy deposit, and may carry out the one or more layer laminating of other metal layers in the medium of Zn

deposit or Zn alloy deposit, and nickel deposit or nickel alloy deposit, and may cover a metal layer and a resin layer further on nickel deposit or nickel alloy deposit. Moreover, this invention cannot be restricted to a sintered magnet ingredient, and can apply the magnet powder of a R-Fe-B system presentation also to the bond magnet combined by resin.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example explains the gestalt of operation of this invention to a detail.

(Example 1) The permanent magnet ingredient in the example of this invention is explained hereafter. In this example, the sintered magnet ingredient which consists of a Nd-Fe-B presentation as a sintered magnet ingredient which consists of a R-Fe-B system presentation (R is rare earth elements) was adopted. First, the manufacture approach of the sintered magnet ingredient which consists of a Nd-Fe-B presentation used by this invention dissolves the Nd-Fe-B alloy of a predetermined presentation by the RF dissolution, and produces an ingot. The combination of a coarse crusher and a pulverizer grinds this ingot to the mean particle diameter of 3 micrometers, and impalpable powder is obtained. This impalpable powder is pressed all over a magnetic field, and the Plastic solid to which c shaft orientations were equal is produced. The sintered magnet ingredient of the letter of a block which has a high magnetic energy product ((BH) max) with die length of 40mm, a width of face [of 30mm], and a thickness of 20mm was obtained by sintering this Plastic solid at the temperature near 1100 degree C among an argon ambient atmosphere, and heat-treating it at about 600 degrees C in an argon ambient atmosphere after that.

[0028] Then, the sintered compact of the above letter of a block was cut using the wire saw, and grinding was carried out by the surface grinding machine, the wrapping machine, etc., and after that, each side produced the rectangular parallelepiped of die length of 10mm, width of face of 10mm, and a thickness 5mm dimension, and considered as the sample for a trial.

[0029] Then, after cleaning this sample for a trial ultrasonically in an acetone, it rinsed with pure water after cleaning in the alkali water solution containing sodium-hydroxide 20 g/L, orthochromatic sodium-silicate 70 g/L, and sodium-carbonate 20 g/L, and dried by hot blast. At this time, the organic solvent to be used may not be restricted to an acetone and other organic solvents, for example, isopropyl alcohol, toluene, etc. are sufficient as it. Similarly an alkali water solution is not restricted to the above-mentioned component.

[0030] Then, it was immersed in Zn plating liquid which consists of the following

presentations and conditions after installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity, and the deposit was formed.

[0031]

Zn (CN) Two: 70g/LNaCN: 40g/LNaOH: 100g/LpH: Whenever [12.2 solution-temperature] : 30-degree-C current density: 2 A/dm² immersion time amount: 3 minutes [0032] 2 micrometers of Zn deposits were covered with the above actuation all over [for a trial] the sample.

[0033] Then, it was immersed in the non-electrolyzed nickel-P plating liquid which consists of the following presentations and conditions after rinsing with pure water, and 8 micrometers of nickel-P alloy deposits were covered on Zn deposit.

[0034]

NaH₂PO₂andH₂O: 25g/L(NH₄)₂SO₄: 10 g/LC₃H₄(OH) (COONa)₃.2H₂O : 40g/LNiSO₄.6H₂O: 20 g/LpH: Whenever [7.5 solution-temperature] : 90-degree-C immersion time amount: 30 minutes [0035] After plating termination, it rinsed and dried and heat treatment was performed in 300 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of Zn deposit and the nickel-P alloy deposit of a uniform presentation by analysis by EPMA (electron probe microanalysis).

[0036] (Example 2) Plating pretreatment was performed after producing the sample for a trial like the example 1, it was immersed in the Zn-Cu plating liquid which consists of the following presentations and conditions after installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity after that, and the alloy deposit of a Zn-Cu presentation was formed.

[0037]

CuCN: 20 g/LZn (CN) Two: 20g/LNaCN: 50g/LNaCO₃: 30g / L aqueous ammonia : 2cc/LpH: Whenever [10.5 solution-temperature] : 30-degree-C current density: 0.5 A/dm² immersion time amount: 4 minutes [0038] 2 micrometers of Zn-Cu alloy deposits were covered with the above actuation all over [for a trial] the sample.

[0039] Then, it was immersed in the non-electrolyzed nickel-P plating liquid which consists of the same liquid presentation and same conditions as an example 1 after rinsing with pure water, and 8 micrometers of nickel-P alloy deposits were covered on the Zn-Cu alloy deposit.

[0040] After plating termination, it rinsed and dried and heat treatment was performed in 300 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of the Zn-Cu alloy deposit and nickel-P alloy deposit of a uniform presentation by analysis by

EPMA (electron probe microanalysis). At this time, Zn content in a Zn-Cu alloy deposit was about 50 atoms %.

[0041] (Example 3) Plating pretreatment was performed after producing the sample for a trial like the example 1, it was immersed in the Zn-Sn plating liquid which consists of the following presentations and conditions after installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity after that, and the alloy deposit of a Zn-Sn presentation was formed.

[0042]

Na₂SnO₃·3H₂O: 20 g/L Zn (CN) Two: 20g/L NaCN: 50g/L NaOH: 30g/L pH: Whenever [10.5 solution-temperature] : 50-degree-C current density: 1.5 A/dm² immersion time amount: 5 minutes [0043] 2 micrometers of Zn-Sn alloy deposits were covered with the above actuation all over [for a trial] the sample.

[0044] Then, it was immersed in the non-electrolyzed nickel-P plating liquid which consists of the same liquid presentation and same conditions as an example 1 after rinsing with pure water, and 8 micrometers of nickel-P alloy deposits were covered on the Zn-Cu alloy deposit.

[0045] After plating termination, it rinsed and dried and heat treatment was performed in 300 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of the Zn-Sn alloy deposit and nickel-P alloy deposit of a uniform presentation by analysis by EPMA (electron probe microanalysis). At this time, Zn content in a Zn-Sn alloy deposit was about 40 atoms %.

[0046] (Example 4) Plating pretreatment was performed after producing the sample for a trial like the example 1, it was immersed in Zn plating liquid which consists of the same presentation and same conditions as an example 1 after installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity after that, and Zn deposit was formed.

[0047] 2 micrometers of Zn deposits were covered with the above actuation all over [for a trial] the sample.

[0048] Then, it was immersed in the non-electrolyzed nickel-B plating liquid which consists of the following presentations and conditions after rinsing with pure water, and 8 micrometers of nickel-B alloy deposits were covered on Zn deposit.

[0049]

2NH₄BH₃: (CH₃)₁₀ g/L C₃H₄(OH) (COONa)₃·2H₂O : 30g/L CH₂(COOH) 2:

10g/L NiSO₄·6H₂O: 10g/L NiCl₂·6H₂O: 20 g/L, other additives: 2 g/L pH: 7.0 solution temperature: 70 degrees C [0050] After plating termination, it rinsed and dried and

heat treatment was performed in 300 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of Zn deposit and the nickel-B alloy deposit of a uniform presentation by analysis by EPMA (electron probe microanalysis).

[0051] The permanent magnet ingredient which does not perform surface treatment for the sintered compact of the letter of a block at all like an example 1 as an example 1 of a comparison over this example in addition after carrying out grinding and considering as the sample for a trial, cutting and, (Example of a comparison) As an example 2 of a comparison, plating pretreatment is performed after producing the sample for a trial like an example 1. Then, it is immersed in the copper-cyanide plating liquid which consists of the following presentations and conditions after installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity, and Cu deposit is rinsed with pure water after 2-micrometer formation. It was immersed in the non-electrolyzed nickel-P plating liquid which consists of the same liquid presentation and same conditions as an example 1, and 8 micrometers of nickel-P alloy deposits were covered on Cu deposit.

[0052]

CuCN: 20g/LNaCN: 30g/LNa₂CO₃: 50g/LNaOH: 30g/LpH: Whenever [11.5 solution-temperature] : 40-degree-C current density: 0.5 A/dm² immersion time amount: 5 minutes [0053] After plating termination, it rinsed and dried and heat treatment was performed in 300 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of Cu deposit and the nickel-P alloy deposit of a uniform presentation by analysis by EPMA (electron probe microanalysis). As an example 3 of a comparison, like an example 1 Moreover, after producing the sample for a trial, After performing plating pretreatment and installing the sample for a trial in the plating fixture which has suitable conductivity after that, It is immersed in alkaline Sn plating liquid which consists of the following presentations and conditions, and Sn deposit is rinsed with pure water after 2-micrometer formation on the front face of the sample for a trial. It was immersed in the non-electrolyzed nickel-P plating liquid which consists of the same liquid presentation and same conditions as an example 1, and 8 micrometers of nickel-P alloy deposits were covered on Sn deposit.

[0054]

Na₂SnO₃.3H₂O: 50g/LNaOH: 10g/LpH: Whenever [10.5 solution-temperature] : 60-degree-C current density: 1.5 A/dm² immersion time amount: 5 minutes [0055] After plating termination, it rinsed and dried and heat treatment was performed in 300

degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour. It was checked that the obtained plating coat is two-layer structure which consists of Sn deposit and the nickel-P alloy deposit of a uniform presentation by analysis by EPMA (electron probe microanalysis).

[0056] And magnetic-properties assessment by the oscillating sample mold magnetometer (VSM) was performed as the assessment approach about each sample for a trial of examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison, the corrosion test which puts each sample to the ambient atmosphere for the temperature of 60 degrees C, 95% of relative humidity, and four days was performed after that, and the magnet front face by magnetic-properties assessment and the metaloscope was again observed after the trial. The result is shown in the following tables.

[0057]

[A table 1]

		磁気特性			耐食試験後の表面状態
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実施例 1 Zn/NiP	耐食試験前	13.8	10.2	36.5	変化無し
	耐食試験後	13.7	10.2	36.4	
実施例 2 ZnCu/NiP	耐食試験前	13.4	9.8	34.7	変化無し
	耐食試験後	13.2	9.7	34.1	
実施例 3 ZnSn/NiP	耐食試験前	13.5	10.0	35.5	変化無し
	耐食試験後	13.1	9.8	34.8	
実施例 4 Zn/NiB	耐食試験前	13.2	10.1	36.0	変化無し
	耐食試験後	13.2	10.0	35.7	
比較例 1 メッキなし	耐食試験前	13.2	10.8	35.9	全面に赤錆発生
	耐食試験後	7.6	5.4	8.9	
比較例 2 Cu/NiP	耐食試験前	13.8	10.3	37.6	一部、変色
	耐食試験後	10.3	7.6	18.4	
比較例 3 Sn/NiP	耐食試験前	13.4	10.8	36.5	点状の錆発生
	耐食試験後	9.2	6.8	12.4	

[0058] It was checked that it is possible for each permanent magnet ingredient obtained from a table 1 by this examples 1-4 to maintain the magnetic properties and corrosion resistance which degradation of magnetic properties did not take place after the corrosion test, either, but neither discoloration nor generating of rust was also observed, but were excellent as compared with the permanent magnet ingredient obtained in

these examples 1-3 of a comparison so that clearly.

[0059]

[Effect of the Invention] As explained above, with the permanent magnet ingredient by this invention By covering nickel deposit or nickel alloy deposit after forming Zn deposit or Zn alloy deposit in the front face of the magnet ingredient which consists of a R-Fe-B system presentation The adhesion of a plating coat improves, it has outstanding corrosion resistance and advanced magnetic properties, offer of the permanent magnet ingredient profitability and whose productivity also improved further is attained, and this enables offer of a permanent magnet ingredient with the high dependability excellent in magnetic properties applicable to various electronic products.

THIS PAGE BLANK (USP)C